

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP03/05045

21.04.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年12月17日

出願番号

Application Number:

特願2002-365765

[ST.10/C]:

[JP2002-365765]

REC'D 13 JUN 2003

WIPO

PCT

出願人

Applicant(s):

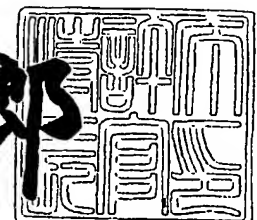
株式会社クラレ

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月27日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3039577

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 K01871PPY0

【提出日】 平成14年12月17日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 53/02
C08L 33/12

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県鹿島郡神栖町東和田 3 6 番地 株式会社クラレ内

 【氏名】 北野 一

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県鹿島郡神栖町東和田 3 6 番地 株式会社クラレ内

 【氏名】 社地 賢治

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県鹿島郡神栖町東和田 3 6 番地 株式会社クラレ内

 【氏名】 東田 昇

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県鹿島郡神栖町東和田 3 6 番地 株式会社クラレ内

 【氏名】 和田 功一

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県鹿島郡神栖町東和田 3 6 番地 株式会社クラレ内

 【氏名】 前田 瑞穂

【先の出願に基づく優先権主張】

 【出願番号】 特願2002-123091

 【出願日】 平成14年 4月24日

【特許出願人】

 【識別番号】 000001085

 【氏名又は名称】 株式会社クラレ

 【代表者】 和久井 康明

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008198

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 重合体組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) α -メチルスチレンを主体とする重合体ブロック A と、共役ジエンまたはイソブチレンからなる水素添加されていてもよい重合体ブロック B を有する重量平均分子量が 30,000~200,000 のブロック共重合体、(b) アクリル系樹脂および (c) 軟化剤を、下記式①および②を満足する配合比（質量比）で含有する重合体組成物。

$$0.05 \leq W_b / W_a \leq 2 \quad \text{①}$$

$$W_c / (W_a + W_b + W_c) \leq 0.5 \quad \text{②}$$

[式中、 W_a 、 W_b および W_c は重合体組成物を構成するブロック共重合体 (a)、アクリル系樹脂 (b) および軟化剤 (c) の各成分の含有量（質量）を示す。]

【請求項 2】 ブロック共重合体 (a) が、(1) 重量平均分子量 1,000~50,000 の α -メチルスチレンを主体とする重合体ブロック A、および (2) 重量平均分子量が 1,000~30,000 であって、該ブロックを構成する共役ジエン単位の 1,4-結合量が 30%未満であるブロック b1 および重量平均分子量が 25,000~190,000 であって、該ブロックを構成する共役ジエン単位の 1,4-結合量が 30%以上であるブロック b2 を含む重合体ブロック B を有し、(A-b1-b2) 構造を少なくとも一つ含むことを特徴とする請求項 1 に記載の重合体組成物。

【請求項 3】 相構造（モルフォロジー）において、 α -メチルスチレンを主体とする重合体ブロック A と、共役ジエンまたはイソブチレンからなる水素添加されていてもよい重合体ブロック B を有する重量平均分子量が 30,000~200,000 のブロック共重合体 (a) が連続相（マトリックス）を形成し、アクリル系樹脂 (b) が平均分散粒子径 0.2 μm 以下で分散した海島構造を有することを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の重合体組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、 α -メチルスチレンを主体とした重合体ブロックをハードセグメントとするブロック共重合体である熱可塑性エラストマーを含有する重合体組成物に関する。

本発明の重合体組成物は、成形加工性、柔軟性、ゴム弾性、力学的強度、透明性などの諸性能に優れるのに加え、特に耐傷つき性、耐摩耗性に優れており、それらの特性を活かして広範な用途へ有効に使用することができる。

【0002】

【従来の技術】

熱可塑性エラストマーは常温でゴム弾性を有し、かつ加熱により可塑化・溶融するので、成形加工が容易であり、しかもリサイクル使用が可能であることから、近年、自動車部品、家電製品部品、建材、玩具、スポーツ用品、日用品などの幅広い分野で使用されている。

【0003】

熱可塑性エラストマーの中でも、スチレン-ブタジエンスチレンブロック共重合体（SBS）やスチレン-イソプレンスチレンブロック共重合体（SIS）およびその水素添加物などのスチレン系熱可塑性エラストマーは、安価で柔軟性、ゴム弾性、リサイクル性などに優れる点から広く使用されている。

【0004】

スチレン系熱可塑性エラストマーについては、種々の物性の改良を目的とした検討がなされている。例えば①柔らかい感触および優れた耐傷つき性を有する成形品を得るための、スチレン系熱可塑性エラストマー、ポリウレタン系熱可塑性エラストマーなどを含有する粉末成形用熱可塑性エラストマー樹脂組成物（特許文献1参照）、②柔軟性、成形加工性および耐スクラッチ性に優れた組成物として、スチレン系熱可塑性エラストマー（水添ブロック共重合体）とメタクリル系樹脂からなる組成物に対し、双方に相溶性を示す単位を有する共重合体を添加した熱可塑性エラストマー組成物（特許文献2参照）が提案されている。

【0005】

また、アクリル系樹脂の持つ表面硬度などの表面特性、耐候性、透明感などを

保持し、かつ柔軟性、低温特性などの性質を兼ね備えた熱可塑性樹脂組成物として、③特定の分子量を有する、ビニル芳香族化合物からなる重合体ブロック（a）と、イソプレンまたはイソプレンとブタジエンからなる重合体ブロック（b）を含有するブロック共重合体の水添物と、特定の固有粘度を有するアクリル系樹脂を特定割合で配合したアクリル系熱可塑性樹脂組成物（特許文献3参照）；④アクリル系樹脂に対して、a-b-a構造（a：芳香族ビニル単量体からなるブロック、b：イソプレンおよび／またはブタジエンからなるブロック）を有し、特定の数平均分子量を有する3元ブロック共重合体の水添物を特定配合比で含有する熱可塑性樹脂組成物（特許文献4参照）が提案されている。さらに、柔軟性、耐候性に優れ、かつ外観特性の良好な組成物として、⑤ポリオレフィン系樹脂（A）、芳香族ビニル単量体からなるブロックと、イソプレンおよび／またはブタジエンからなるブロックとから構成される熱可塑性ブロック共重合体の水添物（B）、アクリル系樹脂（C）、炭化水素系柔軟化剤（D）および側鎖にアクリル系単量体の重合物を有する、芳香族ビニル単量体からなるブロックと、イソプレンおよび／またはブタジエンからなるブロックから構成される熱可塑性ブロック共重合体の水添物（E）を含有してなる熱可塑性樹脂組成物（特許文献5参照）が提案されている。そして、十分な引張り強度を有するとともに引裂き強度が適度に低い、メタクリル酸メチルを主成分とするアクリル系重合体と、芳香族ビニル化合物からなる重合体ブロックとイソプレンおよび／またはブタジエンからなる重合体ブロックを有するブロック共重合体の水素添加物を特定割合で含有する組成物、からなる基材を有する粘着テープ（特許文献6参照）も開示されている。

【0006】

【特許文献1】

特開2001-158812号公報

【特許文献2】

特開平5-230322号公報

【特許文献3】

特開平6-329865号公報

【特許文献4】

特開平5-295216号公報

【特許文献5】

特開平5-345841号公報

【特許文献6】

特開2000-303037号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

上記特許文献1の組成物は、耐傷つき性について、ポリウレタン系熱可塑性エラストマーには及ばないものの一応の改良がされているが、耐加水分解性や耐候性が不足していることから、成形品とした場合の性能低下、黄変などの問題を有している。上記特許文献2～特許文献5の組成物は、アクリル系樹脂の持つ表面硬度などの表面特性、耐候性、透明感などを保持しつつ、柔軟性に富み、成形加工性、透明性などに優れた性質を有する。しかしながら、上記特許文献2の組成物に関しては、耐スクラッチ性としてカナキン3号布を摩擦布として用い500g荷重、摩擦回数100回の条件でのJIS Z 8741に準じたテスト前後の光沢残存率での評価結果が開示され、また上記特許文献3～5の組成物に関しては、JIS K 5400に準拠して鉛筆擦傷性の評価結果が開示されているが、耐傷つき性および耐摩耗性の評価結果としては十分に満足のいくものではない。また、上記特許文献6の組成物に関しては、その耐摩耗性について何ら記載されていない。これらの事情から、摩擦を高頻度で受ける部位や美観が重要視される用途などにおいて有効に使用できる熱可塑性重合体組成物が求められていた。

【0008】

しかして、本発明の目的は、良好な成形加工性、柔軟性、ゴム弾性、力学強度、透明性を兼ね備えており、かつポリウレタン系熱可塑性エラストマーやポリエステル系熱可塑性エラストマーに匹敵する耐傷つき性と耐摩耗性を有している重合体組成物を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の目的を達成すべく検討を重ねた。その結果、 α -メチルスチレンを主体としたブロックをハードセグメントとする特定範囲の分子量のブロック共重合体、アクリル系樹脂および必要に応じて軟化剤を含有する重合体組成物の配合割合を特定の範囲にすると、 α -メチルスチレンを主体としたブロックをハードセグメントとするブロック共重合体が連続相（マトリックス）を形成し、その中にアクリル系樹脂が微分散し、特定の海島形態の相構造（モルフォロジー）になることを見出した。

そして、上記した特定の相構造を有する重合体組成物およびかかる重合体組成物を成形体としたときの物性について検討した結果、該重合体組成物は成形加工性に優れ、また、柔軟性、ゴム弾性、力学強度、透明性などの諸特性に優れるのに加え、特に耐傷つき性、耐摩耗性に優れており、しかもそれらの諸特性をバランスよく兼ね備えていること、それによって種々の用途に有効に使用し得ることを見出して本発明を完成した。

【0010】

すなわち、本発明は、（a） α -メチルスチレンを主体とする重合体ブロックAと、共役ジエンまたはイソブチレンからなる水素添加されていてもよい重合体ブロックBを有する重量平均分子量が30,000～200,000のブロック共重合体（以下、ブロック共重合体（a）と略記する）、（b）アクリル系樹脂および（c）軟化剤を、下記式①および②を満足する配合比（質量比）で含有する重合体組成物である。

$$0.05 \leq W_b / W_a \leq 2 \quad \text{①}$$

$$W_c / (W_a + W_b + W_c) \leq 0.5 \quad \text{②}$$

〔式中、 W_a 、 W_b および W_c は重合体組成物を構成するブロック共重合体（a）、アクリル系樹脂（b）および軟化剤（c）の各成分の含有量（質量）を示す。〕

【0011】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の重合体組成物において使用するブロック共重合体 (a) は、 α -メチルスチレンを主体とする重合体ブロック A と、共役ジエンまたはイソブチレンからなる水素添加されていてもよい重合体ブロック B を有する重量平均分子量が 30,000~200,000 のブロック共重合体である。かかるブロック共重合体 (a) において、重合体ブロック A は α -メチルスチレンに由来する構造単位のみで構成されているのが好ましい。但し、本発明の目的および効果の妨げにならない限り、重合体ブロック A は α -メチルスチレン以外の不飽和単量体、例えばブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、イソブチレン、スチレン、 α -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 p -tert-ブチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、メタクリル酸メチル、メチルビニルエーテル、N-ビニルカルバゾール、 β -ピネン、8,9-p-メンテン、ジペンテン、メチレンノルボルネン、2-メチレンテトラヒドロフランなどに由来する構造単位の 1 種または 2 種以上を少量、好ましくは重合体ブロック A に対する割合として 10 質量%以下の範囲で有していてもよい。

【0012】

ブロック共重合体 (a) における重合体ブロック A の含有量は、重合体組成物から得られる成形体のゴム弾性および柔軟性の観点から、5~45 質量%の範囲内であることが好ましく、15~40 質量%の範囲内であることがより好ましい。なお、ブロック共重合体 (a) における重合体ブロック A の含有量は、例えば ^1H -NMR スペクトルなどにより求めることができる。

【0013】

ブロック共重合体 (a) における重合体ブロック B は、共役ジエンまたはイソブチレンからなり、水素添加されていてもよい。重合体ブロック B を構成する共役ジエンとしては、例えばブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエンなどを挙げることができ、重合体ブロック B はこれらの共役ジエンのうち 1 種類単独で構成されていても、または 2 種類以上から構成されていてもよい。そのうちでも、重合体ブ

ロック B は、ブタジエン、イソプレン、ブタジエンとイソプレンの混合物、またはイソブチレンから構成されていることが好ましい。

【0014】

重合体ブロック B が共役ジエンから構成される場合において、共役ジエンに由来する構造単位のマクロ構造は特に制限されないが、例えば重合体ブロック B がブタジエンから構成されている場合は、その 1, 2-結合単位の割合が 5~90 モル%であることが好ましく、20~70 モル%であるのがより好ましい。また、重合体ブロック B がイソプレンから構成されているか、またはブタジエンとイソプレンの混合物から構成されている場合は、その 1, 2-結合単位および 3, 4-結合単位の合計が 5~80 モル%であることが好ましく、10~60 モル%であるのがより好ましい。

【0015】

また、重合体ブロック B が 2 種以上の共役ジエン（例えば、ブタジエンとイソプレン）から構成されている場合は、それらの結合形態は特に制限はなく、ランダム、テーパー、完全交互、一部ブロック状、ブロックまたはそれらの 2 種以上の組み合わせからなることができる。

【0016】

重合体ブロック B が共役ジエンから構成される場合には、耐熱性や耐候性の観点から、共役ジエン単位に基づく炭素-炭素二重結合の 50 モル%以上が水素添加（水添）されていることが好ましく、70 モル%以上が水添されていることがより好ましく、90 モル%以上が水添されていることがさらに好ましい。

なお、上記の水素添加率は、重合体ブロック B 中の共役ジエン単位に基づく炭素-炭素二重結合の含有量を、水素添加の前後において、ヨウ素価測定、赤外分光光度計、 ^1H -NMR スペクトルなどによって測定し、該測定値から求めることができる。

【0017】

重合体ブロック B は共役ジエンまたはイソブチレンから構成され、水素添加されていてもよい。そして、重合体ブロック B は、本発明の目的および効果の妨げにならない限り、他の不飽和単量体、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、 α

ーメチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、メタクリル酸メチル、メチルビニルエーテル、*N*-ビニルカルバゾール、 β -ピネン、8,9-*p*-メンテン、ジペンテン、メチレンノルボルネン、2-メチレンテトラヒドロフランなどに由来する構造単位の1種以上を少量、好ましくは重合体ブロックBに対する割合として10質量%以下の範囲で有していてもよい。

【0018】

ブロック共重合体(a)は、重合体ブロックAと重合体ブロックBとが結合している限りは、その結合形式は限定されず、直鎖状、分岐状、放射状、またはそれらの2つ以上が組合わさった結合形式のいずれでもよい。それらのうちでも、重合体ブロックAと重合体ブロックBの結合形式は直鎖状であることが好ましく、その例としては重合体ブロックAをAで、また重合体ブロックBをBで表したときに、A-B-Aで示されるトリブロック共重合体、A-B-A-Bで示されるテトラブロック共重合体、A-B-A-B-Aで示されるペンタブロック共重合体などを挙げることができる。中でも、トリブロック共重合体(A-B-A)が、ブロック共重合体(a)の製造の容易性、柔軟性などの点から好ましく用いられる。

【0019】

ブロック共重合体(a)の重量平均分子量は、30,000~200,000の範囲である必要があり、35,000~180,000の範囲であるのが好ましく、50,000~150,000の範囲であるのがより好ましい。ブロック共重合体(a)の重量平均分子量が30,000未満である場合には、重合体組成物から得られる成形体の耐傷つき性、耐摩耗性、力学強度が低下し、一方、200,000を超える場合には重合体組成物の成形加工性および重合体組成物から得られる成形体の耐傷つき性、耐摩耗性が劣る。

なお、ここでいう重量平均分子量とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定によって求めたポリスチレン換算の重量平均分子量を意味する。

【0020】

ブロック共重合体 (a) は、本発明の趣旨を損なわない限り、分子鎖中および／または分子末端に、カルボキシル基、水酸基、酸無水物基、アミノ基、エポキシ基などの官能基を1種または2種以上有していてもよい。また、ブロック共重合体 (a) として、前記した官能基を有するブロック共重合体 (a) と官能基を有さないブロック共重合体 (a) を混合して使用してもよい。

【0021】

ブロック共重合体 (a) は、アニオン重合法によって製造することができ、次のような具体的な合成例が示される。(1) テトラヒドロフラン溶媒中で1, 4-ジリチオ-1, 1, 4, 4-テトラフェニルブタンなどのジアニオン系開始剤を用いて共役ジエンを重合後に、 -78°C の条件下で α -メチルスチレンを逐次重合させ、A-B-Aで示されるトリブロック共重合体を得る方法 (マクロモレキュールズ (Macromolecules)、2巻、453-458頁 (1969年) 参照)、(2) シクロヘキサンなどの非極性溶媒中で α -メチルスチレンをsec-ブチルリチウムなどのアニオン重合系開始剤で重合させた後、共役ジエンを重合させ、その後、テトラクロロシラン、ジフェニルジクロロシランなどのカップリング剤 (α, α' -ジクロロ-p-キシレン、安息香酸フェニルなどを用いることもできる) を添加してカップリング反応を行ない、(A-B)_nX型ブロック共重合体を得る方法 (カウチュック グミ クunststoffe (Kautschuk Gummi Kunststoffe)、37巻、377-379頁 (1984年) ; ポリマー ブリティン (Polym. Bull.)、12巻、71-77頁 (1984年) 参照)、(3) 非極性溶媒中、有機リチウム化合物を開始剤として用い、0.1~10質量%の濃度の極性化合物の存在下、 $-30\sim 30^{\circ}\text{C}$ の温度にて、5~50質量%の濃度の α -メチルスチレンを重合させ、得られるリビングポリマーに共役ジエンを重合させた後、カップリング剤を添加して、A-B-A型ブロック共重合体を得る方法、(4) 非極性溶媒中、有機リチウム化合物を開始剤として用い、0.1~10質量%の濃度の極性化合物の存在下、 $-30\sim 30^{\circ}\text{C}$ の温度にて、5~50質量%の濃度の α -メチルスチレンを重合させ、得られるリビングポリマーに共役ジエンを重合させ、得

られる α -メチルスチレン重合体ブロックと共役ジエン重合体ブロックからなるブロック共重合体のリビングポリマーに α -メチルスチレン以外のアニオン重合性モノマーを重合させA-B-C型ブロック共重合体を得る方法。

上記ブロック共重合体の具体的製造方法中、(3)および(4)の方法が好ましく、特に(3)の方法がより好ましい方法として採用される。以下、上記方法について具体的に説明する。

【0022】

上記の方法において開始剤として用いられる有機リチウム化合物としては、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウムなどのモノリチウム化合物、およびテトラエチレンジリチウムなどのジリチウム化合物を挙げることができる。これらの化合物は単独で用いても、または2種以上を混合して使用してもよい。

【0023】

α -メチルスチレンの重合時に使用される溶媒は非極性溶媒であり、例えばシクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタンなどの脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素などを挙げることができる。これらの非極性溶媒は単独で用いても、または2種以上を混合して使用してもよい。

【0024】

α -メチルスチレンの重合時に使用される極性化合物とは、アニオン種と反応する官能基（水酸基、カルボニル基など）を有しない、分子内に酸素原子、窒素原子などの複素原子を有する化合物であり、例えばジエチルエーテル、モノグリム、テトラメチルエチレンジアミン、ジメトキシエタン、テトラヒドロフランなどを挙げることができる。これらの極性化合物は単独で用いても、または2種以上を混合して使用してもよい。

反応系中における極性化合物の濃度は、 α -メチルスチレンを高い転化率で重合させ、この後の共役ジエンを重合させる際に、共役ジエン重合体ブロック部の1,4-結合量を制御する観点から、0.1～10重量%の範囲にあることが好ましく、0.5～3重量%の範囲がより好ましい。

【 0 0 2 5 】

反応系中における α -メチルスチレン濃度は、 α -メチルスチレンを高い転化率で重合させ、また重合後期における反応溶液の粘度の点から、5～50質量%の範囲にあることが好ましく、25～40質量%の範囲がより好ましい。

【 0 0 2 6 】

なお、上記の転化率とは、未重合の α -メチルスチレンが重合によりブロック共重合体へと転化された割合を意味し、本発明においてその程度は70%以上であることが好ましく、85%以上であることがより好ましい。

【 0 0 2 7 】

α -メチルスチレンの重合時の温度条件は、 α -メチルスチレンの天井温度（重合反応が平衡状態に達して実質的に進行しなくなるときの温度）、 α -メチルスチレンの重合速度、リビング性などの点から $-30\sim 30^{\circ}\text{C}$ の範囲内であることが好ましく、より好ましくは $-20\sim 10^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $-15\sim 0^{\circ}\text{C}$ である。重合温度を 30°C 以下とすることにより、 α -メチルスチレンを高い転化率で重合させることができ、さらに生成するリビングポリマーが失活する割合も小さく、得られるブロック共重合体中にホモポリ α -メチルスチレンが混入するのを抑え、物性が損なわれない。また、重合温度を -30°C 以上とすることにより、 α -メチルスチレンの重合後期において反応溶液が高粘度化することなく攪拌でき、低温状態を維持するのに必要な費用がかさむこともないため、経済的にも好ましい。

【 0 0 2 8 】

上記方法においては、 α -メチルスチレン重合体ブロックの特性が損なわれない限り、 α -メチルスチレンの重合時に他のビニル芳香族化合物を共存させ、これを α -メチルスチレンと共重合させてもよい。ビニル芳香族化合物としては、例えばスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセンなどが挙げられる。ビニル芳香族化合物は単独で用いても、または2種以上を混合して使用してもよい。

【 0 0 2 9 】

有機リチウム化合物を開始剤に用いた α -メチルスチレンの重合によりリビングポリ α -メチルスチリルリチウムが生成するので、次いでこのものに共役ジエンを重合させる。共役ジエンとしては、例えばブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエンなどが挙げられる。これらの共役ジエンは単独で用いても、または2種以上を混合して使用してもよい。この中でもブタジエンまたはイソプレンが好ましく、これらは混合して用いてもよい。

【0030】

共役ジエンは反応系に添加することにより重合に供される。共役ジエンを反応系に添加する方法としては、特に制限はなく、リビングポリ α -メチルスチリルリチウム溶液に直接添加しても、あるいは溶媒で希釈して添加してもよい。共役ジエンを溶媒に希釈して添加する方法としては、共役ジエンを加えた後、溶媒で希釈するか、または共役ジエンと溶媒を同時に投入するか、あるいは溶媒で希釈した後に共役ジエンを加えてもよい。好適には、リビングポリ α -メチルスチリルリチウムに対して1~100モル当量、好ましくは5~50モル当量に相当する量の共役ジエンを添加して重合させて共役ジエンブロック（以下、これを重合体ブロックb1と称することがある）を形成してリビング活性末端を変種した後、溶媒で希釈し、続いて残りの共役ジエンを投入し、30℃を超える温度、好ましくは40~80℃の温度範囲で重合反応を行い、共役ジエンブロックをさらに形成（以下、これを重合体ブロックb2と称することがある）させる方法が推奨される。なお、リビングポリ α -メチルスチリルリチウムの活性末端を変種するに際し、共役ジエンの代りにスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、1,1-ジフェニルエチレンなどのビニル芳香族化合物を用いてもよい。

【0031】

ここで希釈に用いることができる溶媒としては、例えば、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタンなどの脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素などを挙げることができる。こ

これらの溶媒は単独で用いても、または2種以上を混合して用いてもよい。

【0032】

リビングポリ α -メチルスチリルリチウムに共役ジエンを共重合させて得られる α -メチルスチレン重合体ブロックと共役ジエン重合体ブロックからなるブロック共重合体のリビングポリマーに、例えば、多官能性カップリング剤を反応させることにより、トリブロックまたはラジアルテレブロック型のブロック共重合体(a)を製造することができる。この場合のブロック共重合体は、多官能性カップリング剤の使用量を調整することにより得られる、ジブロック、トリブロック、ラジアルテレブロック型のブロック共重合体を任意の割合で含む混合物であってもよい。多官能性カップリング剤としては、安息香酸フェニル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、酢酸エチル、酢酸メチル、ピバリン酸メチル、ピバリン酸フェニル、ピバリン酸エチル、 α , α' -ジクロロ-o-キシレン、 α , α' -ジクロロ-m-キシレン、 α , α' -ジクロロ-p-キシレン、ビス(クロロメチル)エーテル、ジブロモメタン、ジヨードメタン、フタル酸ジメチル、ジクロロジメチルシラン、ジクロロジフェニルシラン、トリクロロメチルシラン、テトラクロロシラン、ジビニルベンゼンなどが挙げられる。なお、多官能性カップリング剤の使用量は、ブロック共重合体(a)の重量平均分子量に応じて適宜調整すればよく、厳密な意味での制限はない。

【0033】

α -メチルスチレン重合体ブロックと共役ジエン重合体ブロックからなるブロック共重合体のリビングポリマーに多官能性カップリング剤を反応させることにより得られるトリブロックまたはラジアルテレブロック型のブロック共重合体(a)を水素添加(水添)する場合には、必要に応じてアルコール類、カルボン酸類、水などの活性水素化合物を添加してカップリング反応を停止させたのち、後述する公知の方法にしたがって不活性有機溶媒中で水添触媒の存在下に水添することにより、水添されたブロック共重合体(a)とすることができる。

【0034】

また、 α -メチルスチレン重合体ブロックと共役ジエン重合体ブロックからなるブロック共重合体(a)を水素添加する場合には、リビングポリ α -メチルス

チリルリチウムに共役ジエンを重合させた後、アルコール類、カルボン酸類、水などの活性水素化合物を添加して重合反応を停止させ、後述する公知の方法にしたがって不活性有機溶媒中で水添触媒の存在下に水添して、水添されたブロック共重合体 (a) とすることができる。

【 0 0 3 5 】

α -メチルスチレン重合体ブロックと共役ジエン重合体ブロックからなる未水添のブロック共重合体、または α -メチルスチレン重合体ブロックと共役ジエン重合体ブロックからなるブロック共重合体のリビングポリマーに多官能性カップリング剤を反応させることにより得られる未水添のトリブロックまたはラジアルテレブロック型ブロック共重合体 (いずれも本発明で使用するブロック共重合体 (a) に包含される) は、その製造に使用された溶媒を置換することなく、そのまま水素添加に供することができる。

【 0 0 3 6 】

水添反応は、ラネーニッケル ; Pt、Pd、Ru、Rh、Ni などの金属をカーボン、アルミナ、珪藻土などの担体に担持させた不均一触媒 ; 遷移金属化合物 (オクチル酸ニッケル、ナフテン酸ニッケル、ニッケルアセチルアセトナート、オクチル酸コバルト、ナフテン酸コバルト、コバルトアセチルアセトナートなど) とトリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物または有機リチウム化合物などとの組み合わせからなるチーグラー系触媒 ; チタン、ジルコニウム、ハフニウムなどの遷移金属のビス (シクロペンタジエニル) 化合物とリチウム、ナトリウム、カリウム、アルミニウム、亜鉛またはマグネシウムなどの有機金属化合物の組み合わせからなるメタロセン系触媒などの水添触媒の存在下に、通常、反応温度 20 ~ 100℃、水素圧力 0.1 ~ 10 MPa の範囲の条件下で行うことができる。未水添のブロック共重合体 (a) は共役ジエン重合体ブロック B 中の炭素-炭素二重結合の 70 % 以上、特に好ましくは 90 % 以上が飽和されるまで水添されることが望ましく、これによりブロック共重合体 (a) の耐候性を高めることができる。

【 0 0 3 7 】

本発明に用いるブロック共重合体 (a) は、上記方法で得られたものが好まし

く用いられ、特に、非極性溶媒中、有機リチウム化合物を開始剤として用い、0.1～10重量%の濃度の極性化合物の存在下、 $-30\sim 30^{\circ}\text{C}$ の温度にて5～50重量%の濃度の α -メチルスチレンを重合させ、次いで共役ジエンの重合に際して、まずリビングポリ α -メチルスチリルリチウムに対して1～10.0モル当量の共役ジエンを添加してリビング活性末端を変種しつつ重合させて重合体ブロックb1を形成し、次いで反応系を 30°C を超える温度として、共役ジエンを追加して重合させて重合体ブロックb2を形成せしめて得られたものであることが、ブロック共重合体の低温特性が優れる点から望ましい。すなわち、この場合、重合体ブロックBは、重合体ブロックb1および重合体ブロックb2より成る。

【0038】

上記ブロック共重合体(a)は、その構造として直鎖状、分岐状などに限定はされないが、中でも、(A-b1-b2)構造を少なくとも一つ有するブロック共重合体が好ましく、A-b1-b2-b2-b1-A型共重合体、A-b1-b2-b2-b1-A型共重合体とA-b1-b2型共重合体の混合物、(A-b1-b2) $\cdot n$ X型共重合体(Xはカップリング剤残基を表す、nは2以上の整数である)などが挙げられる。

【0039】

上記ブロック共重合体(a)中の重合体ブロックAの重量平均分子量は1,000～50,000の範囲であるのが好ましく、2,000～40,000の範囲であるのがより好ましい。

また、上記ブロック共重合体(a)中の重合体ブロックb1の重量平均分子量は1,000～30,000の範囲であるのが好ましく、2,000～25,000の範囲であるのがより好ましく、かつ重合体ブロックb1を構成する共役ジエン単位の1,4-結合量は30%未満であることが好ましい。

さらに、上記ブロック共重合体(a)中の重合体ブロックb2の重量平均分子量は25,000～190,000の範囲であるのが好ましく、30,000～100,000の範囲であるのがより好ましく、かつ重合体ブロックb2を構成する共役ジエン単位の1,4-結合量は30%以上、好ましくは35%～95%

の範囲、より好ましくは40%～80%の範囲である。

【0040】

また、重合体ブロックBがイソブチレンから構成されるブロック共重合体（a）は、1,4-ジ（2-メトキシ-2-プロピル）ベンゼン、1,4-ジ（2-クロロ-2-プロピル）ベンゼンなどを用いる通常のカチオンリビング重合などにより得られる。例えば、ヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの炭化水素溶媒；塩化メチル、塩化メチレンなどのハロゲン化炭化水素溶媒中で、1,4-ジ（2-メトキシ-2-プロピル）ベンゼンまたは1,4-ジ（2-クロロ-2-プロピル）ベンゼンと、四塩化チタンなどのルイス酸を組み合わせた開始剤を用いて、必要に応じさらにピリジン、2,6-ジ-*t*-ブチルピリジンなどを添加して、-10～-90℃の温度条件下でイソブチレンをカチオン重合してリビングポリマーを得、続いて α -メチルスチレンをカチオン重合することによってポリ（ α -メチルスチレン）-ポリイソブチレン-ポリ（ α -メチルスチレン）トリブロック共重合体を製造することができる。

【0041】

本発明の重合体組成物において使用するアクリル系樹脂（b）は、メタクリル酸メチルの単独重合体、またはメタクリル酸メチルを主成分として他の共重合性を有する単量体を共重合させた共重合体である。他の共重合性を有する単量体としては、例えばアクリル酸またはその金属塩；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸*s*-ブチル、アクリル酸*t*-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシルなどのアクリル酸エステル；メタクリル酸またはその金属塩；メタクリル酸エチル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸*s*-ブチル、メタクリル酸*t*-ブチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸シクロヘキシルなどのメタクリル酸エステル；酢酸ビニル；スチレン、 α -メチルスチレン、*p*-メチルスチレンなどの芳香族ビニル化合物；無水マレイン酸；*N*-メチルマレイミド、*N*-フェニルマレイミド、*N*-シクロヘキシルマレイミドなどのマレイミド系化合物などが挙げられる。

【0042】

これらをメタクリル酸メチルと共重合させる場合は、1種類を単独で使用してもよいし、2種以上の化合物を併用して共重合させてもよい。メタクリル酸メチルと他の共重合性を有する単量体を共重合させた共重合体においては、他の共重合性を有する単量体の比率はアクリル系樹脂の持つ性質を大きく変化させない比率であることが好ましく、30質量%以下であるのが好ましく、25質量%以下であるのがより好ましい。

【0043】

アクリル系樹脂(b)は、溶液重合、乳化重合、懸濁重合などの一般の重合手法によって製造が可能であり、その製造方法には特に制限はない。また、本発明では、アクリル系樹脂(b)として公知のものを特に制限なく用いることもできる。例えば、三菱レイヨン(株)製の「アクリペット(ACRYPET)」(商品名)、旭化成(株)製の「デルペット(DELPET)」(商品名)、住友化学工業(株)製の「スミペックス(SUMIPEX)」(商品名)、(株)クラレ製の「パラペット(PARAPET)」(商品名)などを挙げることができる。

【0044】

本発明の重合体組成物において必要に応じて使用する軟化剤(c)としては、例えばパラフィン系、ナフテン系、芳香族系などの炭化水素系油；落花生油、ロジンなどの植物油；リン酸エステル；低分子量ポリエチレングリコール；流動パラフィン；低分子量ポリエチレン、エチレン- α -オレフィン共重合オリゴマー、液状ポリブテン、液状ポリイソブレンまたはその水素添加物、液状ポリブタジエンまたはその水素添加物などの炭化水素系合成油などの公知の軟化剤を用いることができる。これらは1種類を単独で、または2種類以上を併用してもよい。これらの中でも、本発明においては、軟化剤(c)としてパラフィン系の炭化水素系油やエチレン- α -オレフィン共重合オリゴマーなどの炭化水素系合成油が好適に使用される。

【0045】

本発明の重合体組成物では、ブロック共重合体(a)、アクリル系樹脂(b)および軟化剤(c)は、重合体組成物を構成するブロック共重合体(a)、アク

リル系樹脂 (b)、軟化剤 (c) 各成分の含有量 (質量) をそれぞれ W_a 、 W_b 、 W_c とするとき、下記式①および式②を満足する配合比 (質量比) で含有することが必要である。

$$0.05 \leq W_b / W_a \leq 2 \quad \text{①}$$

$$W_c / (W_a + W_b + W_c) \leq 0.5 \quad \text{②}$$

【0046】

W_b / W_a の値、すなわち重合体組成物におけるブロック共重合体 (a) に対するアクリル系樹脂 (b) の含有量の比 (質量比) が 0.05 未満であると、重合体組成物およびそれからなる成形体の成形加工性や耐傷つき性などが不十分になり、一方 2 を超えると重合体組成物およびそれからなる成形体の柔軟性、ゴム弾性、力学強度などが不良になる。 W_b / W_a の値のより好ましい範囲は 0.1 ~ 1.6 である。

【0047】

また、 $W_c / (W_a + W_b + W_c)$ の値、すなわちブロック共重合体 (a)、アクリル系樹脂 (b) および軟化剤 (c) の合計含有量に対する軟化剤 (c) の含有量の比 (質量比) が 0.5 を超えると、重合体組成物およびそれからなる成形体の耐傷つき性、耐摩耗性、力学強度などが不良となる。

【0048】

本発明の重合体組成物では、ブロック共重合体 (a)、アクリル系樹脂 (b) および軟化剤 (c) が前記した式①および式②を満足する量で含有することにより、相構造 (モルフォロジー) において、ブロック共重合体 (a) が連続相 (マトリックス) を形成し、その中に、アクリル系樹脂 (b) が微分散した海島構造を有することが特徴である。かかる重合体組成物は、ブロック共重合体 (a) がマトリックスを形成することによって、柔軟性と高度なゴム弾性が発揮される。また、ブロック共重合体 (a) のマトリックス中に、優れた透明性と耐傷つき性、耐摩耗性とを併せ持つアクリル系樹脂 (b) が分散粒子相として存在することによって、ブロック共重合体 (a) の柔軟性と高度なゴム弾性を保持しながら、成形加工性、透明性、そして耐傷つき性と耐摩耗性がブロック共重合体 (a) 単独の場合に比べて格段に向上する。

これらの中でも、アクリル系樹脂（b）が平均分散粒子径 $0.2\ \mu\text{m}$ 以下で分散した重合体組成物が、上記した物性向上の観点から特に好ましい。

【0049】

なお、本発明の重合体組成物においてアクリル系樹脂（b）を平均分散粒子径 $0.2\ \mu\text{m}$ 以下で分散させる手法としては、アクリル系樹脂（b）とブロック共重合体（a）の配合比（ W_b/W_a ）、また軟化剤（c）の存在量によっても異なるが、例えば、混練時の混練温度と剪断速度において、アクリル系樹脂（b）の溶融粘度と、ブロック共重合体（a）またはブロック共重合体（a）と軟化剤（c）が混合した際の溶融粘度とができるだけ近い値となるように各成分を選択する方法が好ましい。

【0050】

本発明の重合体組成物において、ブロック共重合体（a）がマトリックスを構成し、アクリル系樹脂（b）が分散粒子相を構成していることは、例えば、透過電子顕微鏡で観察して確認することができる。

すなわち、例えば射出成形により厚さ 2mm の重合体組成物のシート状物を成形し、それを凍結条件下でマイクロームにより切断して、切片をルテニウム酸で染色した後、破断面を透過電子顕微鏡で観察することによって、ブロック共重合体（a）がマトリックスを構成しアクリル系樹脂（b）が分散粒子相を構成していることを確認できる。また、アクリル系樹脂（b）の平均分散粒子径は、顕微鏡写真で観察することができる分散粒子の長径をものさしで計測し、その長さを顕微鏡写真撮影倍率で割った値の 100 個の平均値をとることにより求めることができる。

【0051】

本発明の重合体組成物は、本発明の主旨を損なわない範囲であれば、必要に応じて、上記のブロック共重合体（a）やアクリル系樹脂（b）とは異なる熱可塑性重合体や、ゴム補強剤または充填剤をさらに含有していてもよい。

【0052】

他の熱可塑性重合体としては、例えば、各種ポリエチレン、各種ポリプロピレン、エチレン-プロピレンランダム共重合体やエチレン-酢酸ビニル共重合体な

どのポリオレフィン系樹脂；ポリスチレン、ポリ（ α -メチルスチレン）、スチレン-アクリロニトリル共重合体などのスチレン系樹脂；ブロック共重合体（a）とは異なる、スチレンからなるブロックをハードセグメントとするスチレン系ブロック共重合体；ポリフェニレンオキシド、ポリカーボネート、熱可塑性ポリオレフィンエラストマー、架橋型の熱可塑性ポリオレフィンエラストマーなどを挙げることができる。これらは1種を単独で、また2種以上を併用してもよい。他の熱可塑性重合体を含有させる場合、その含有量は、好ましくは重合体組成物に対して10質量%以下である。

【0053】

一方、ゴム補強剤または充填剤としては、例えばカーボンブラック、炭酸カルシウム、タルク、シリカ、ケイ藻土などの無機充填剤；ゴム粉末、木粉などの有機充填剤などを挙げることができる。これらは1種を単独で、また2種以上を併用してもよい。ゴム補強剤または充填剤を含有させる場合、その含有量は好ましくは重合体組成物に対して30質量%以下である。

【0054】

また、本発明の重合体組成物は、本発明の主旨を損なわない範囲であれば、必要に応じて、熱安定剤、酸化防止剤、光安定剤、難燃剤、発泡剤、帯電防止剤、顔料、架橋剤などをさらに含有していてもよい。

【0055】

本発明の重合体組成物を得るための混合は、従来の慣用の方法で行うことができる。例えば、一軸押出機、二軸押出機、バンバリーミキサー、ブラベンダー、オープンロール、ニーダーなどの混練機を使用して、各構成成分を混練して本発明の重合体組成物を得る。その際の混練温度としては、一般に160～280℃の範囲が好ましく、190～260℃の範囲がより好ましい。

【0056】

上記混練に際しては、例えば（1）重合体組成物を構成する全ての成分を、混練する前にヘンシェルミキサーやタンブラーのような混合機を用いて予めドライブレンドしておき、一括混練する方法；（2）軟化剤（c）を除く他の成分を予め混練した後、サイドフィーダーなどを用いて混練機内に所定量の軟化剤（c）

を添加する方法；（３）アクリル系樹脂（ｂ）を除く他の成分を予め混練した後、サイドフィーダーなどを用いて混練機内に所定量のアクリル系樹脂（ｂ）を添加する方法などが挙げられ、いずれの方法を採用してもよい。

【0057】

本発明の重合体組成物は、例えば、押出成形、射出成形、中空成形、圧縮成形、プレス成形、カレンダー成形などの従来公知の方法を用いて、シート、フィルム、チューブ、中空成形体、型成形体、その他の各種成形体に成形することができる。また、二色成形法により他の部材（例えばポリエチレン、ポリプロピレン、オレフィン系エラストマー、ABS樹脂、ポリアミドなどの高分子材料；金属、木材、布など）と複合化することができる。

【0058】

本発明の重合体組成物から得られる成形体が特に耐摩耗性に優れることは、具体的には、厚さ2mmのシート状成形体として、JIS K 6264に準じて、H-22摩耗輪を用い、1kg荷重、1000回転の条件下で測定したときのテーパー摩耗量が 50 mm^3 以下、好ましくは 30 mm^3 以下であることから実証される（実施例参照）。かかる条件で測定したテーパー摩耗量が前記した値以下であることにより、本発明の重合体組成物は、使用時における耐久性、使用材料を低減できるという省資源の観点から好ましい材料である。

【0059】

本発明の重合体組成物は、成形加工性、柔軟性、力学強度、ゴム弾性、透明性などの諸特性に加え、特に耐傷つき性、耐摩耗性に優れている。そして、それらの特性を活かして、例えばバンパー、サイドモール、ウェザーストリップ、マットガード、エンブレム、レザーシート、フロアマット、アームレスト、エアバッグカバー、ステアリングホイール被覆、ベルトラインモール、フラッシュマウントなどの自動車用内外装材部品；冷蔵庫用ガスケット、洗濯機ホース、掃除機バンパー、携帯電話保護フィルム、防水ボディーなどの家電部品；コピー機紙送りローラー、巻き取りローラーなどの事務機部品；ソファやチェアシートなどの家具；スイッチカバー、キャスター、ストッパー、足ゴムなどの部品；履物；被覆鋼板、被覆合板などの建材；水中眼鏡、スノーケル、スキーストックグリ

ップなどのスポーツ用品；シリンジガセット、ローリングチューブなどの医療用品；コンベアーベルト、電動ベルト、ペレタイザーロールなどの工業資材；紙おむつ、ハップ剤、包帯などの衛生材料の伸縮部材；文房具、玩具、日用雑貨などの幅広い用途に有効に使用することができる。

【0060】

【実施例】

以下、実施例などにより本発明について具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

なお、実施例および比較例における、重合体組成物から得られる成形体の耐傷つき性、耐摩耗性、透明性、ゴム弾性、柔軟性、力学強度および相構造（モルフォロジー）におけるアクリル系樹脂（b）の平均分散粒子径、並びに重合体組成物の成形加工性の測定または評価は、以下の方法によって行なった。

【0061】

a) 耐傷つき性

実施例1～実施例13および比較例1～比較例7で得られた重合体組成物より、プレス成形（成形温度230℃、プレス圧力10MPa、プレス時間3分）によって縦5cm×横11cm×厚さ0.2cmの試験片を作製し、該試験片上を、ASTM D2197に従って、200g荷重を加えたクロスカット試験用針状治具で1cm/秒の速度で引っ掻き、試験片に生じた傷の深さを表面粗さ計で測定し、傷の深さが浅いほど耐傷つき性が優れるとした。

【0062】

b) 耐摩耗性

実施例1～実施例13および比較例1～比較例7で得られた重合体組成物より、プレス成形（成形温度230℃、プレス圧力10MPa、プレス時間3分）によって縦11cm×横11cm×厚さ0.2cmの試験片を作製し、該試験片を用いて、JIS K 6264に準じて、H-22摩耗輪を用い、1kg荷重、1000回転の条件下でテーパー摩耗量を測定した。摩耗量が低いほど耐摩耗性が優れる。

【0063】

c) 透明性

実施例 1 ～ 実施例 1 3 および比較例 1 ～ 比較例 7 で得られた重合体組成物より、プレス成形（成形温度 2 3 0 ℃、プレス圧力 1 0 M P a、プレス時間 3 分）によって縦 1 1 c m × 横 1 1 c m × 厚さ 0. 2 c m の試験片を作製し、該試験片の可視光線の吸収スペクトルより全光線透過率を求めた。全光線透過率が高いほど透明性に優れる。

【 0 0 6 4 】

d) ゴム弾性

実施例 1 ～ 実施例 1 3 および比較例 1 ～ 比較例 7 で得られた重合体組成物より、プレス成形（成形温度 2 3 0 ℃、プレス圧力 1 0 M P a、プレス時間 3 分）によって厚さ 2 m m のシートを作製し、該シートからダンベル状 1 号形の試験片を打ち抜き、J I S K 6 2 6 2 に準じて 1 0 0 % 伸長して 2 4 時間保持した後、解放して、引張り永久歪み（%）を測定して、ゴム弾性の指標とした。引張り永久歪みが小さいほどゴム弾性が優れている。

【 0 0 6 5 】

e) 柔軟性（硬度）

実施例 1 ～ 実施例 1 3 および比較例 1 ～ 比較例 7 で得られた重合体組成物より、プレス成形（成形温度 2 3 0 ℃、プレス圧力 1 0 M P a、プレス時間 3 分）によって縦 1 1 c m × 横 1 1 c m × 厚さ 0. 2 c m の試験片を作製し、該試験片を用いて、J I S K 6 2 5 3 に準じて、タイプ A デュロメータで硬度を測定して、柔軟性の指標とした。

【 0 0 6 6 】

f) 力学強度

実施例 1 ～ 実施例 1 3 および比較例 1 ～ 比較例 7 で得られた重合体組成物より、プレス成形（成形温度 2 3 0 ℃、プレス圧力 1 0 M P a、プレス時間 3 分）によって厚さ 2 m m のシートを作製し、該シートからダンベル状 5 号形試験片を打ち抜き、J I S K 6 2 5 1 に準じて引張り試験を行い、破断強度および破断伸度を測定して、力学的強度の指標とした。

【 0 0 6 7 】

g) 平均分散粒子径

実施例 1～実施例 13 および比較例 1～比較例 7 で得られた重合体組成物より、プレス成形（成形温度 230℃、プレス圧力 10MPa、プレス時間 3 分）によって厚さ 2mm のシートを作製し、それを凍結条件下でミクロトームにより切断した。切片をルテニウム酸で染色した後、破断面を透過電子顕微鏡で観察した。分散粒子相を構成しているアクリル系樹脂（b）の平均分散粒子径は、顕微鏡写真で観察することができる分散粒子の長径をものさしで計測し、その長さを顕微鏡写真撮影倍率で割った値の 100 個の平均値をとることにより測定した。

【0068】

h) 成形加工性

実施例 1～実施例 13 および比較例 1～比較例 7 で得られたペレット状の重合体組成物を用いて、JIS K 7210 に準じて、230℃、2.16kg 荷重におけるメルトフローレート（MFR）を測定した。MFR の値が高いほど成形加工性に優れるとした。

【0069】

また、以下の実施例および比較例で使用した各成分の内容は以下のとおりである。

【0070】

(a) ブロック共重合体

重合例 1

(1) 窒素置換した攪拌装置付き耐圧容器に、 α -メチルスチレン 172g、シクロヘキサン 251g、メチルシクロヘキサン 47.3g およびテトラヒドロフラン 5.9g を仕込んだ。この混合液に sec-ブチルリチウム（1.3M シクロヘキサン溶液）16.8ml を添加し、-10℃ で 5 時間重合させた。重合開始 3 時間後のポリ α -メチルスチレン（ブロック A）の重量平均分子量を GPC により測定したところ、ポリスチレン換算で 6600 であり、 α -メチルスチレンの重合転化率は 90% であった。次いで、この反応混合液にブタジエン 35.4g を添加し、-10℃ で 30 分間攪拌して、ブロック b1 の重合を行った後、シクロヘキサン 1680g を加えた。この時点での α -メチルスチレンの重合

添加率は90%であり、ポリブタジエンブロック (b 1) の重量平均分子量 (GPC測定、ポリスチレン換算) は3700であり、 $^1\text{H-NMR}$ 測定から求めた1, 4-結合量は19%であった。

次に、この反応液にさらにブタジエン310gを加え、50℃で2時間重合反応を行った。この時点のサンプリングで得られたブロック共重合体 (構造: A-b 1-b 2) のポリブタジエンブロック (b 2) の重量平均分子量 (GPC測定、ポリスチレン換算) は、29800であり、 $^1\text{H-NMR}$ 測定から求めた1, 4-結合量は60%であった。

【0071】

(2) 続いて、この重合反応溶液に、ジクロロジメチルシラン (0.5Mトルエン溶液) 21.8mlを加え、50℃にて1時間攪拌し、ポリ (α -メチルスチレン) -ポリブタジエン-ポリ (α -メチルスチレン) トリブロック共重合体を得た。この時のカップリング効率を、カップリング体 (ポリ (α -メチルスチレン) -ポリブタジエン-ポリ (α -メチルスチレン) トリブロック共重合体: A-b 1-b 2-X-b 2-b 1-A) と未反応ブロック共重合体 (ポリ (α -メチルスチレン) -ポリブタジエンブロック共重合体: A-b 1-b 2) のGPCにおけるUV吸収の面積比から算出すると94%であった。また、 $^1\text{H-NMR}$ 測定の結果、ポリ (α -メチルスチレン) -ポリブタジエン-ポリ (α -メチルスチレン) トリブロック共重合体中の α -メチルスチレン重合体ブロック含有量は31%であり、ブタジエン重合体ブロックB全体 (すなわち、ブロックb 1およびブロックb 2) の1, 4-結合量が55%であった。

(3) 上記 (2) で得られた重合反応溶液中に、オクチル酸ニッケルおよびトリエチルアルミニウムから形成されるチーグラー系水素添加触媒を水素雰囲気下に添加し、水素圧力0.8MPa、80℃で5時間の水素添加反応を行なうことにより、ポリ (α -メチルスチレン) -ポリブタジエン-ポリ (α -メチルスチレン) トリブロック共重合体の水素添加物 (以下、これをブロック共重合体1と略称する) を得た。得られたブロック共重合体1をGPC測定した結果、主成分はMt (平均分子量のピークトップ) = 81000、Mn (数平均分子量) = 78700、Mw (重量平均分子量) = 79500、Mw/Mn=1.01である

ポリ (α -メチルスチレン) -ポリブタジエン-ポリ (α -メチルスチレン) トリブロック共重合体の水添物 (カップリング体) であり、GPCにおけるUV (254 nm) 吸収の面積比から、カップリング体は94%含まれることが判明した。また、 ^1H -NMR測定により、ブロックb1およびブロックb2から構成されるブタジエンブロックBの水素添加率は97.5%であった。これらの結果を表1にまとめて示す。

【0072】

重合例2

重合例1において、sec-ブチルリチウム (1.3 M、シクロヘキサン溶液) の使用量を16.8 ml から9.0 ml に、ジクロロジメチルシラン (0.5 M、トルエン溶液) の使用量を21.8 ml から11.6 ml に変えた以外は重合例1と同様にして反応操作を行ない、ブロック共重合体 (以下、これをブロック共重合体2と略称する) を得た。得られたブロック共重合体2の分子性状を重合例1と同様にして求めた。結果を表1にまとめて示す。

【0073】

重合例3

重合例1において、sec-ブチルリチウム (1.3 M、シクロヘキサン溶液) の使用量を16.8 ml から4.5 ml に、ジクロロジメチルシラン (0.5 M、トルエン溶液) の使用量を21.8 ml から5.8 ml に変えた以外は重合例1と同様にして反応操作を行ない、ブロック共重合体 (以下、これをブロック共重合体3と略称する) を得た。得られたブロック共重合体3の分子性状を重合例1と同様にして求めた。結果を表1にまとめて示す。

【0074】

重合例4

窒素置換した攪拌機付き耐圧容器に、塩化メチレン800 g、メチルシクロヘキサン1200 g、1,4-ビス (2-クロロ-2-プロピル) ベンゼン0.97 g、2,6-ジ-tert-ブチルピリジン1.74 g、ピリジン0.66 gおよびイソブチレン210 gを加えた。この混合液を-78℃に冷却し、四塩化チタン12.3 gを加えて4時間攪拌した。その後、続いて2,6-ジ-tert-ブチルピリ

ジン1.74 g および α -メチルスチレン 90 g を反応混合物に添加し、 -78°C でさらに4時間重合を行うことによって、ポリ(α -メチルスチレン)-ポリイソブチレン-ポリ(α -メチルスチレン)トリブロック共重合体(以下、これをブロック共重合体4と略称する)を得た。得られたブロック共重合体4の分子性状を重合例1と同様にして求めた。結果を表1にまとめて示す。

【0075】

重合例5

窒素置換した攪拌装置付き耐圧容器に、スチレン 172 g およびシクロヘキサン 2000 g を仕込んだ。この溶液に、sec-ブチルリチウム(1.3 M、シクロヘキサン溶液) 16.8 ml を加え、 50°C で1時間重合させた。次いで、この反応混合液にブタジエン 345 g を加え、 50°C で1時間重合を行なった。その後、この反応混合物にさらにジクロロジメチルシラン(0.5 M、トルエン溶液) 21.8 ml を加えて 60°C で1時間攪拌することで、ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレントリブロック共重合体を含む反応混合液を得た。この反応混合液にオクチル酸ニッケルおよびトリエチルアルミニウムから形成されるチーグラ系水素添加触媒を添加して、水素圧力 0.8 MPa で、 80°C で5時間の水素添加反応を行ない、ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレントリブロック共重合体の水素添加物(以下、これをブロック共重合体5と略称する)を得た。得られたブロック共重合体5の分子性状を重合例1と同様にして求めた。結果を表1にまとめて示す。

【0076】

【表 1】

表 1 ブロック共重合体の分子性状

略 称	ブロックの 結合タイプ	重量平均分子量 (GPC 測定)	重合体ブロック A		重合体ブロック B	
			構成成分	含有量 (質量%)	構成成分	水素添加率 (%)
ブロック共重合体 1	A-B-A	79, 500	α -ブチルアクリル	31	ブチル	97. 5
ブロック共重合体 2	A-B-A	150, 500	α -ブチルアクリル	31	ブチル	97. 1
ブロック共重合体 3	A-B-A	301, 000	α -ブチルアクリル	31	ブチル	97. 0
ブロック共重合体 4	A-B-A	77, 000	α -ブチルアクリル	30	イソブチル	-
ブロック共重合体 5	A-B-A	80, 500	ブチル	31	ブチル	98. 7

【0077】

(b) アクリル系樹脂

重合例 6

還流冷却管を備えた容量 1000 ml の三口フラスコに純水 500 g を入れ、十分に窒素置換した後、メタクリル酸メチル 425 g、アクリル酸メチル 55 g、ラウリルパーオキシド 2.5 g およびラウリルメルカプタン 4 g の混合溶液を仕込み、80℃で4時間重合を行ない、アクリル系樹脂（以下、これをアクリル系樹脂 1 と略称する）を得た。なお、得られたアクリル系樹脂 1 の 20℃、ク

クロロホルム中での固有粘度は0.301dl/gであった。

【0078】

重合例7

重合例6において、ラウリルメルカプタンの使用量を4gから3.5gに変えた以外は重合例6と同様の反応操作を行い、アクリル系樹脂（以下、これをアクリル系樹脂2と略称する）を得た。なお、得られたアクリル系樹脂2の20℃、クロロホルム中での固有粘度は0.376dl/gであった。

【0079】

(c) 軟化剤

ダイアナプロセスPW-380（商品名）

（出光石油化学（株）製；パラフィン系プロセスオイル）

【0080】

《実施例1～13、比較例1～7》

（1）ブロック共重合体1～5、アクリル系樹脂1～2および軟化剤を、下記の表2～3に示す配合に従って、ヘンシェルミキサーを使用して予め一括して混合し、二軸押出し機（東芝機械（株）製TEM-35B）に供給して230℃で混練した後、ストランド状に押出し、切断して、ペレット状の重合体組成物を調製した。得られた重合体組成物のMFRを上記の方法で測定したところ、下記表2～3に示すとおりであった。

（2）上記（1）で得られたペレット状の重合体組成物を、射出成形機（東芝機械（株）製IS-55EPN）を使用して、シリンダー温度250℃、金型温度80℃の条件下で所定の成形体を作製し、耐傷つき性、耐摩耗性、透明性、ゴム弾性、柔軟性、力学強度およびアクリル系樹脂（b）の分散粒子径を上記した方法で測定したところ、下記表2～3に示すとおりであった。

【0081】

【表 2】

表 2

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13
重合体組成物(質量部)													
(a)ブロック共重合体													
ブロック共重合体 1	70	54	70	54	40	36	42	65	52	49	42	35	
ブロック共重合体 2													
ブロック共重合体 4													54
(b)アクリル系樹脂													
アクリル系樹脂 1	30	36			55	54	43	20	20	21	28	23	36
アクリル系樹脂 2			30	36									
(c)軟化剤													
ダイナメル PW-380		10		10	5	10	15	15	28	30	30	42	10
耐傷つき性(μm)	1.5	1.9	1.5	2.3	4.5	4.6	1.8	5.4	4.1	3.9	3.6	8.1	2.0
テーパー摩耗量(mm ³)	30	26	27	35	35	23	8	29	40	18	34	67	33
全光線透過率(%)	89.7	91.4	90.3	88.6	88.6	90.7	90.5	87.1	89.8	90.4	89.8	91.4	93.0
永久伸び(%)	0.8	1.0	0.5	2.0	3.0	0.5	1.2	0.5	2.8	1.8	0.8	0.0	1.2
硬度(Type A)	80	70	81	72	90	80	70	60	50	40	33	15	70
破断強度(MPa)	31.2	27.9	32.0	22.7	31.5	20.9	18.0	29.9	23.3	22.2	18.8	11.2	21.4
MFR(g/10分)	1.2	10	1.0	13	5.1	12	51	42	6.5	3.9	8.9	85	18
分散粒子径(μm)	0.09	0.08	0.09	0.09	0.15	0.12	0.10	0.13	0.13	0.10	0.13	0.18	0.08

【0082】

【表3】

表 3			比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
重合体組成物(質量部)									
(a)ブロック共重合体									
ブロック共重合体 1			30	24	70	27			35
ブロック共重合体 3							70	54	
ブロック共重合体 5									
(b)アクリル系樹脂									
アクリル系樹脂 1			70	56		18	30	36	23
アクリル系樹脂 2									
(c)軟化剤									
ダイナブックス PW-380				20	30	55		10	42
耐傷つき性(μm)			15	19	9.8	20	10.9	12.5	11.6
テーパー摩耗量(mm ³)			230	272	321	>500	412	453	248
全光線透過率(%)			82.6	87.0	91.7	92.2	83.4	87.8	67.1
永久伸び(%)			破断	5.0	0.0	0.0	4.7	4.0	5.0
硬度(Type A)			98	82	38	8	85	70	55
破断強度(MPa)			5.1	9.8	22.4	5.0	15.2	13.1	77
MFR(g/10分)			57	>100	61	>100	0.6	1.9	0.1
分散粒子径(μm)			測定不可	測定不可	—	0.80	0.21	0.18	測定不可

【0083】

《参考例 1》

ポリウレタン系熱可塑性エラストマー（「クラミロン U3190」（商品名、株式会社クラレ製））を単独で用いて、射出成形機（東芝機械（株）製 IS-55EPN）を使用して、シリンダー温度 200℃、金型温度 50℃の条件下に所定の成形体を作製し、耐傷つき性および耐摩耗性を上記と同様な方法で測定また

は評価したところ、下記の表4に示すとおりであった。

【0084】

《参考例2》

ポリエステル系熱可塑性エラストマー（「ハイトレル4057」（商品名、東レ・デュポン株式会社製））を単独で用いて、射出成形機（東芝機械（株）製IS-55EPN）を使用して、シリンダー温度210℃、金型温度50℃の条件下に所定の成形体を作製し、耐傷つき性および耐摩耗性を上記と同様な方法で測定または評価したところ、下記の表4に示すとおりであった。

【0085】

【表4】

表 4

	参考例1	参考例2
エラストマー種類	ポリウレタン系熱可塑性エラストマー ¹⁾	ポリエステル系熱可塑性エラストマー ²⁾
耐傷つき性(μm)	1.0	5.8
テパ-摩耗量(mm ³)	6	33

1)「クラミロンU3190」(商品名、株式会社クラレ製)

2)「ハイトレル4057」(商品名、東レ・デュポン株式会社製)

【0086】

上記の表2～3の結果から、ブロック共重合体（1、2および4）とアクリル系樹脂（1～2）の配合比（質量比）が式① $[0.05 \leq Wb/Wa \leq 2]$ の範囲を満足し、軟化剤を、式② $[Wc/(Wa+Wb+Wc) \leq 0.5]$ を満足する量で含有する実施例1～13の重合体組成物およびそれからなる成形体は、成形加工性、耐傷つき性および耐摩耗性に優れ、しかも透明性、ゴム弾性、柔軟性および力学強度をバランス良く兼ね備えていることがわかる。

【0087】

それに対して、比較例1の重合体組成物は、ブロック共重合体1に対するアクリル系樹脂1の配合比（質量比）が2.34であって式①の範囲を満足していないため、ゴム弾性や柔軟性が乏しく、しかも、耐傷つき性、耐摩耗性および力学強度が低い。

比較例 2 の重合体組成物は軟化剤を式②の範囲で含有するが、ブロック共重合体 1 に対するアクリル系樹脂 1 の配合比（質量比）が比較例 1 と同じ 2.34 であって式①の範囲を満足していないため、耐傷つき性、耐摩耗性および力学強度が劣っている。

比較例 3 の重合体組成物はアクリル系樹脂 1 を全く含有していないため、耐傷つき性および耐摩耗性が劣っている。

比較例 4 の重合体組成物は軟化剤の配合比（質量比）が式②の範囲を満足していない（過剰である）ことにより、耐傷つき性、耐摩耗性および力学強度が劣っている。

【0088】

比較例 5 および比較例 6 の重合体組成物は、ブロック共重合体 5 を構成する重合体ブロック A がポリスチレンのため、ブロック共重合体 5 とアクリル系樹脂 1 の配合比（質量比）が式①の範囲を満足し、かつ軟化剤の配合比（質量比）が式②の範囲を満足していても、耐傷つき性、耐摩耗性および力学強度が劣っている。

比較例 7 の重合体組成物は、ブロック共重合体 3 の重量平均分子量が 200,000 を超えるため、ブロック共重合体 3 とアクリル系樹脂 1 の配合比（質量比）が式①の範囲を満足し、かつ軟化剤の配合比（質量比）が式②を満足していても、実施例 12 に比べ耐傷つき性、耐摩耗性、成形加工性などが低下している。

【0089】

【発明の効果】

本発明によれば、良好な成形加工性、柔軟性、ゴム弾性、力学強度、透明性を兼ね備えており、かつポリウレタン系熱可塑性エラストマーやポリエステル系熱可塑性エラストマーに匹敵する耐傷つき性と耐摩耗性を有する重合体組成物を得ることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 成形加工性、耐傷つき性、耐摩耗性、柔軟性、力学強度、ゴム弾性、透明性の諸物性に優れ、前記特性をバランス良く備える重合体組成物を提供すること。

【解決手段】 (a) α -メチルスチレンを主体とする重合体ブロックAと、共役ジエンまたはイソブチレンからなる水素添加されていてもよい重合体ブロックBを有する重量平均分子量が30,000~200,000のブロック共重合体、(b) アクリル系樹脂および(c) 軟化剤を、下記式①および②を満足する配合比(質量比)で含有する重合体組成物。

$$0.05 \leq Wb / Wa \leq 2 \quad \text{①}$$

$$Wc / (Wa + Wb + Wc) \leq 0.5 \quad \text{②}$$

[式中、Wa、WbおよびWcは重合体組成物を構成するブロック共重合体(a)、アクリル系樹脂(b)および軟化剤(c)の各成分の含有量(質量)を示す。]

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-365765
受付番号	50201912244
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成14年12月20日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】	申請人
【識別番号】	000001085
【住所又は居所】	岡山県倉敷市酒津1621番地
【氏名又は名称】	株式会社クラレ

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000001085]

1. 変更年月日

1990年 8月 9日

[変更理由]

新規登録

住 所

岡山県倉敷市酒津1621番地

氏 名

株式会社クラレ

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.